

ABRIDGED TRANSLATION

Revised Third Edition

HANDBOOK OF CHEMISTRY

Applied Section

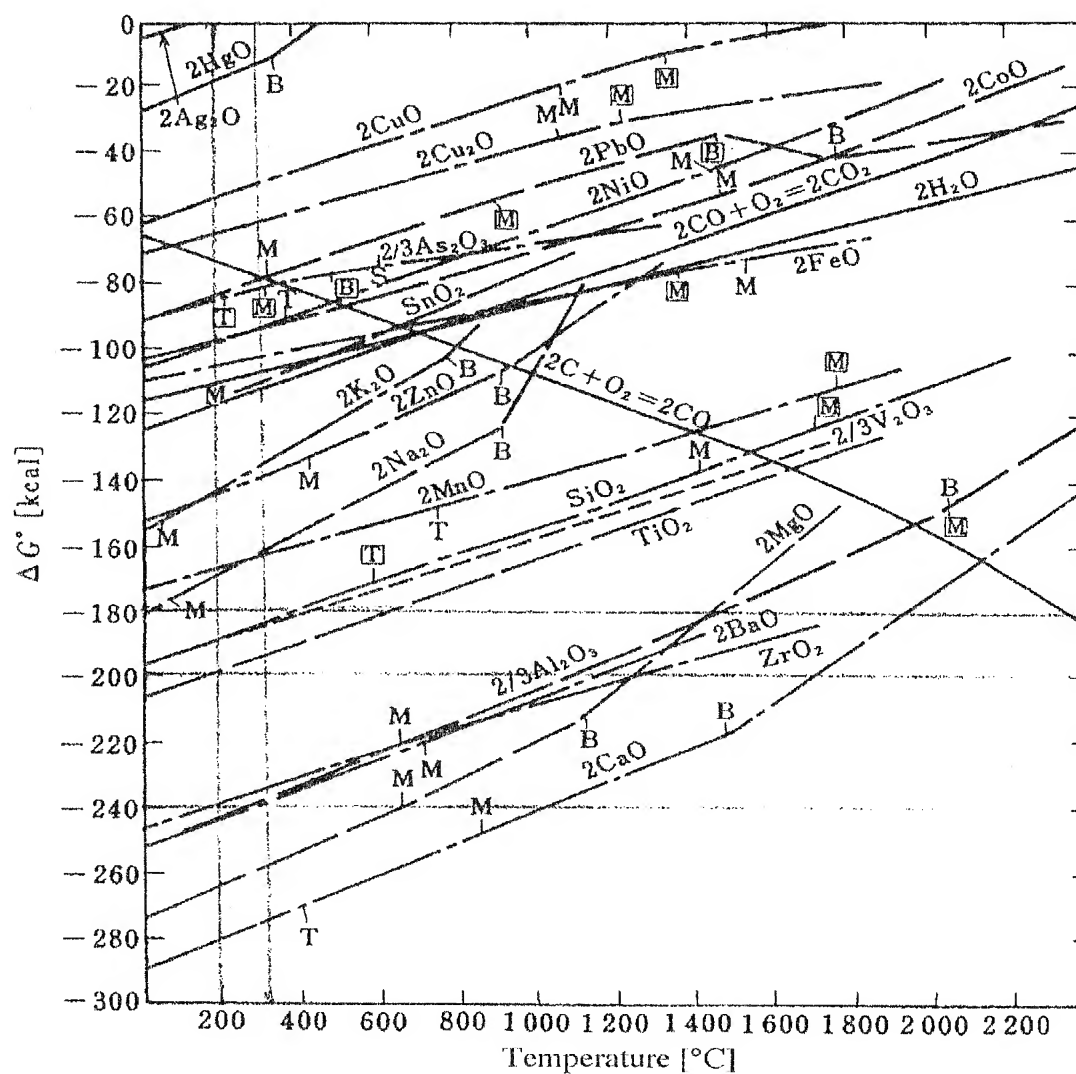
Edited by

The Chemical Society of Japan

Published

by

MARUZEN KABUSHIKI KAISHA



Melting Point: M(Element), $\boxed{\text{M}}$ (Oxide)
 Boiling Point: B (Element), $\boxed{\text{B}}$ (Oxide)
 Sublimation Point: S (Element), $\boxed{\text{S}}$ (Oxide)
 Transformation Point: T (Element), $\boxed{\text{T}}$ (Oxide)

Fig. 4.2 Standard Free Energy of Formation of Metal Oxide
 C. J. Osborn, *J. Met.*, 2, 600 (1950).

HANDBOOK OF CHEMISTRY, Applied Section, Revised 3rd Edition

Date of Publication of the 4th Press: August 15, 1980

Editor: The Chemical Society of Japan

Publisher: MARUZEN KABUSHIKI KAISHA

改訂3版

化学便覧

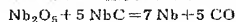
応用編

日本化学会編

丸善株式会社

がある。

炭素還元法の変形として、炭化物による酸化物の還元も行なわれる。たとえば、酸化ニオブと炭化ニオブの混合物を真空中で1600°C以上の温度に加熱すると



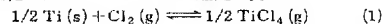
の反応が急激に起こり、生成した一酸化炭素はたえず排気する。この反応は同相反応で複雑な過程をとるので、炭化物の混合割合は実験的に求めなければならない。得られたニオブには少量の炭素が含まれているのがふつうであるので、さらに五酸化ニオブを適量加え、加熱して炭素の含有量を減少させるなどの精製を行なう必要がある。したがって、純金属の製錬方法としてはあまり好ましくない。

(ii) 金属還元 酸素に対してとくに大きな親和力をもつ金属の酸化物では、還元剤として炭素や水素を用いると、還元温度が非常に高くなったり、いったん還元されても冷却の過程で再酸化されたりする。また、金属によっては炭化物を形成するものもある。このような場合には、還元剤として他の金属を用いる方法が必要となる。また、微量の酸素、窒素、水素、炭素などの混入が金属材料としての特性に顕著な悪影響を与えるような場合には、ハロゲン化合物を金属還元する方法が非常に重要な方法となっている。たとえば、四塩化チタン、四塩化ジルコニウムの還元、四フッ化ウランの還元などが工業的に重要な例である。

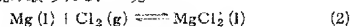
ある化合物を金属で還元しようとする場合、還元の可能性についてその反応の ΔG° を求めて大体的見当をつけることができる。この ΔG° を知るには、図4.1(a), (b), 図

4.2のような化合物の標準生成自由エネルギーと温度との関係を示す図表を用いるのが便利である。

四塩化チタンのマグネシウム還元を例にとると

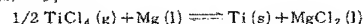


に対し、1000°Cでは $\Delta G^\circ = -67 \text{ kcal/mol} \cdot \text{Cl}_2$ が図4.1(a)から読み取られる。一方



に対して、1000°Cでは図4.1(b)から $\Delta G^\circ = -108 \text{ kcal/mol} \cdot \text{Cl}_2$ が得られる。

(2)-(1)から、



に対して $\Delta G^\circ = -41 \text{ kcal}$ が得られる。

$\Delta G^\circ = -RT \ln K_P$ で、この場合、 $\text{Mg}(\text{l})$, $\text{MgCl}_2(\text{l})$, $\text{Ti}(\text{s})$ がすべて純相をなすとき、各活量はすべて1であるため

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_P = -4.57 T \log(1/P_{\text{TiCl}_4}^{1/2}) \\ = -4.57 T \log P_{\text{TiCl}_4}^{1/2} = -41 \times 10^3$$

となり、これから

$$\log P_{\text{TiCl}_4} = -14, \quad P_{\text{TiCl}_4} = 10^{-14} \text{ atm}$$

が得られる。すなわち、熱力学的には反応はほとんど完全に右方に進むことがわかる。

一般には、図4.1(a), (b), 図4.2などで、化合物の標準生成自由エネルギーが下方にある金属で、 ΔG° の値が上方にある金属化合物を還元することができる。

このように、ある化合物の金属還元の可能性についてはその反応の ΔG° を算出して大体的見当をつけることができるが、実際にどのような金属を用いるべきかについては、(1) 還元力の強いこと、(2) 生成金属と合金をつくらないこと、(3) 高純度のものが得られること、(4) 還元反応によってできる化合物が生成金属と分離しやすいこと、(5) 取扱いが容易で安価であること、などの条件を考慮しなければならない。

ふつうに用いられる還元剤としてはマグネシウム、ナトリウム、カルシウム、アルミニウムなどがあげられるが、被還元物の種類(塩化物、フッ化物、酸化物)によって還元力の強さの順が変化する。塩化物の場合は、ナトリウム、カルシウムがほぼ同じような還元力を持ち、マグネシウム、アルミニウムがやや劣る。フッ化物の場合はカルシウムが最も強力、マグネシウム、ナトリウムがそれについている。酸化物の場合はカルシウム、マグネシウム、アルミニウムがほとんど同じような強さを持ち、ナトリウムが劣る。

還元反応方式は被還元物、還元剤、生成物の化学的、物理的性質によって異なる。たとえば、四塩化チタンをマグネシウムで還元する場合には、希ガス雰囲気中でマグネシウムを約800°Cで加熱して溶融しておき、それに四塩化チタンを流入して反応を行なわせる。四塩化チタンをマグネシウム還元したいときには、たとえば図4.3に示すように、溶融マグネシウム面より高い所まで反応管壁に沿ってはい上がった溶融マグネシウムと四塩化チタンとの反応がおもなもので、ここでチタンが生成し、次第に反応管の中心部に向かって反応が進行し、ついにスポンジ状チタンのブリッジが形成され、塩化マグネシウムのみが沈降する。その後の反応はこのチタン層を通過して表面に現われるマグネシ

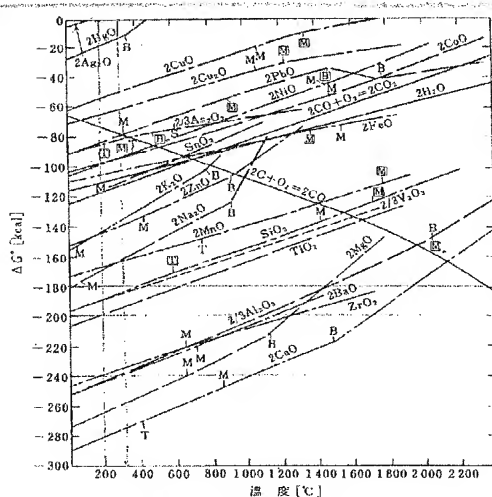


図 4.2 金属酸化物の標準生成自由エネルギー
C. J. Osborn, J. Met., 2, 600 (1950).

化学便覧応用編 改訂3版

定価 18,000 円

昭和 55 年 3 月 15 日 発行
昭和 60 年 8 月 15 日 第 4 刷 発行

©1980

著 者 社団法人 日本化学会

発行者 海老原 熊雄

発行所 丸善株式会社
郵便番号 103 東京都中央区日本橋二丁目 3 番 10 号

組版 恒立印刷株式会社・印刷 株式会社 藤美堂・製本 株式会社 鼎共社

ISBN4-621-02431-0 C3043